

УДК 668.486+66.061.51+634.0.892.6

Н. А. МАКАРЕВИЧ<sup>1</sup>, Н. И. БОГДАНОВИЧ<sup>2</sup>, С. И. ТРЕТЬЯКОВ<sup>2</sup>,  
Е. Н. КОПТЕЛОВА<sup>2</sup>, Н. А. КУТАКОВА<sup>2</sup>

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

<sup>1</sup>Военная академия Республики Беларусь, Минск,

<sup>2</sup>Северный (арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск

(Поступила в редакцию 17.04.2013)

Для понимания механизма протекания межфазовых процессов необходимо знание кинетических характеристик этих процессов. Технологические процессы (адсорбция и абсорбция, ректификация, сушка, экстракция), скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз, называют массообменными [1–3]. Скорость массообменных процессов часто лимитируется молекулярной диффузией, тогда их называют диффузионными. Для указанных межфазовых технологических процессов, включая извлечение экстрактивных веществ из растительного сырья [4–10] и связанных едиными явлениями конвективного перехода и молекулярной диффузии, могут быть использованы общие кинетические уравнения. Экстрактивные вещества (ЭВ) очень разнообразны по составу и количественному соотношению компонентов в зависимости от их природы (гидрофобные, гидрофильные) и от микроструктуры растительной ткани [4–8]. Как правило, экстрагирование целевых продуктов (биологически активных веществ – БАВ) проводят органическими растворителями (диэтиловым и петролевым эфирами, толуолом, ацетоном, этанолом, ацетилацетатом и др.) и водой или водно-спиртовыми растворами при «щадящих» БАВ температурах [6, 7, 9, 10]. Особое место в экстракционных процессах занимает сверхкритическая экстракция – относительно новый процесс [11–13], в основе которого лежит извлечение различных веществ из растительного сырья с помощью сжатого углекислого газа в качестве растворителя (сверхкритического CO<sub>2</sub> с его высокой растворяющей способностью, дешевизной, доступностью, нетоксичностью и невысокими критическими параметрами: температура – 31,3 °С, давление – 7,36 МПа). Параллельно развиваются технологии экстрагирования сжиженными газами (фреоны, низшие углеводороды) при докритических параметрах и с соразтворителями (комбинация газов) [12–13]. Сложность учета параметров структуры ткани растительного сырья – форма, длина, извилистость, пористость и т. д., а также технологических параметров – скорость перемешивания, дисперсионный состав твердой фазы и т. д. – накладывают определенные ограничения при изучении кинетики извлечения ЭВ из растительного сырья. Традиционно используемый алгоритм расчетов массообменных процессов с участием твердой фазы, учитывающий особенности этих процессов, приведен ниже (15)–(21).

На практике для характеристики реальных технологических процессов не редко применяют уравнения кинетики для идеальных процессов, не учитывающих множество факторов, вызывающих отклонение систем от идеальности. И вместо градиента химического потенциала  $\text{grad}\mu$ , как движущей силы потока частиц в химическом поле, выбирают градиент концентрации частиц  $\text{grad}C$ . Связано это с известными трудностями в определении химического потенциала  $\mu_i$ :

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где  $a_i$  – термодинамическая активность компонента потока частиц ( $a = C\gamma$ ,  $\gamma$  – коэффициент активности),  $\mu_0$  – стандартное значение химического потенциала,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Протекание процессов в той или иной мере связано с переносом какой-либо субстанции – количества движения (импульса), теплоты, вещества (массы), иногда нескольких субстанций одновременно. Поэтому для характеристики любой системы достаточно трех потоков: массы (или компонента), теплоты (энтальпии) и импульса. Перенос вещества в однофазной сплошной изотропной среде (в ограниченном пространстве) осуществляется молекулярным и конвективным путем, выражаемый через  $\text{grad}C$ :

$$q_i = q_m + q_k = -D_i \text{grad}C, \quad (2)$$

здесь  $D_i$  – коэффициент диффузии идеального процесса,  $i$  – компонента (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с  $\text{grad}C = 1$ ). Как следствие закона Фика, дифференциальное уравнение одномерной диффузии примет вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{D_i \partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) является дифференциальным уравнением переноса вещества и описывает поле концентраций в сплошном потоке однофазной изотропной среды.

Однако термодинамический подход требует, что для изотермического процесса в сплошной изотропной среде движущую силу молекулярного переноса вещества необходимо выражать через градиент химического потенциала:

$$q_\mu = L_\mu \text{grad}\mu, \quad (4)$$

здесь  $L_\mu$  – коэффициент массопроводности (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с  $\text{grad}\mu = 1$ ). С учетом (1) выражение (4) заменим

$$q_\mu = [L_\mu RT(1/a_i)] \text{grad} a_i. \quad (5)$$

Отсюда и введено понятие коэффициента диффузии

$$D_i = [-L_\mu RT(1/a_i)]. \quad (6)$$

В дифференциальной форме

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i (\ln a_i / \ln C_i) \partial^2 C_i / \partial x^2. \quad (7)$$

Таким образом, коэффициент молекулярной диффузии  $D_i$  – термодинамическая константа, которую можно получить только в идеальном процессе. В реальном процессе необходимо определять активности, поэтому вместо  $D_i$  оперируют понятием эффективный или кажущийся коэффициент диффузии  $D_e$ , который может служить как некая полезная технологическая характеристика.

В настоящей работе предложено кинетическое уравнение для экстракции компонентов веществ из растительного сырья, в основу которого положено экспоненциальное кинетическое уравнение для идеального процесса с поправочным коэффициентом, по физическому смыслу близкому к коэффициенту активности  $\gamma$ , зависящему от физической природы среды. Уравнение получено ранее авторами [14, 15] для кинетики поверхностного натяжения и адсорбции, т. е. для межфазовых процессов и использовано [16] при изучении кинетики адсорбции из растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), получаемых в процессах варки древесины: лигносульфонатов (ЛС) – в сульфитной и талловых продуктов (ТП) – сульфатной. Те и другие ПАВ способны существенно понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Именно на этом важнейшем свойстве ЛС и ТП заложено их разностороннее применение в народном хозяйстве. Указанные компоненты древесины обладают сложным химическим и молекулярно-массовым составом. В водных растворах эти соединения склонны к ассоциации. Поэтому при изучении кинетики адсорбционных процессов классические уравнения адсорбции для идеальных процессов не применимы.

Для границы раздела жидкость–газ через соответствующие величины поверхностного натяжения было использовано модифицированное уравнение [14, 15]:

$$(\sigma_t - \sigma_p) / (\sigma_0 - \sigma_p) = \exp(-k_c \tau)^\gamma, \quad (8)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя (для водных растворов – воды),  $\sigma_t$  и  $\sigma_p$  – поверхностное натяжение раствора в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия (статическое значение),  $k_c$  – константа скорости идеальной адсорбции, степенной коэффициент  $\gamma$ , учитывающий взаимодействия (ассоциацию, кластеризацию и диссоциацию) частиц в адсорбционном слое, принимая значения меньше или больше 1, т. е. отклонение исследуемой системы от идеальности. Разности  $\sigma_0 - \sigma_p$  соответствует поверхностное давление  $\pi$ .

Для идеального процесса, т. е. при  $\gamma = 1$  уравнение (8) переходит в кинетическое уравнение ленгмюровского типа

$$(\sigma_t - \sigma_p) / (\sigma_0 - \sigma_p) = \exp(-k_c \tau), \quad (9)$$

которое часто представляют в форме адсорбции

$$\Gamma_t = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)^\gamma], \quad (10)$$

где  $\Gamma_t$  и  $\Gamma_p$  – соответственно величины адсорбции в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия.

С учетом межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, т. е. для реальной адсорбции уравнение (10) должно быть представлено в виде

$$\Gamma_t = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)^\gamma]. \quad (11)$$

Уравнения (8) и (11) могут быть использованы при обработке экспериментальных кинетических данных по измерению адсорбции и поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе жидкость–газ, а также при изучении кинетики адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях. Естественно, можно определить не только константы скорости процесса, но, что самое важное, коэффициенты  $\gamma$  исследуемых в процессе адсорбции растворов ПАВ.

Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса  $k_c^* = k_c^\gamma$ . Тогда (8), (11) примут вид

$$(\sigma_t - \sigma_p) / (\sigma_0 - \sigma_p) = \exp(-k_c^* \tau), \quad (12)$$

$$\Gamma_t = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c^* \tau)]. \quad (13)$$

Водный раствор ПАВ можно представить как взаимодействие двух различающихся по составу и свойствам конденсированных фаз: одна – раствор ПАВ (объемная фаза), а вторая – поверхностный слой, который можно рассматривать как особую конденсированную фазу молекул ПАВ. Это реальный процесс, вызванный ассоциацией молекул ПАВ, которую и учитывает коэффициент  $\gamma$  в уравнениях (8), (11)–(13).

Для примера по данным авторов [16], рассчитавших значения коэффициентов  $\gamma$  по уравнению (12) из экспериментальных зависимостей  $\sigma_t = f(\tau)$  и  $\Gamma_t = f(\tau)$  нефракционированных лигносульфонатов со средней молекулярной массой 23000, было показано, что при изменении концентрации ЛС (0,5–30 г/л) коэффициенты  $\gamma$  меняются в интервале от 0,9 до 0,2. Для 0,5 г/л:  $\sigma_t = 15,0 \exp(-0,29\tau^{0,9}) + 57,0$ ; для 1,0 г/л:  $\sigma_t = 22,0 \exp(-0,07\tau^{0,6}) + 51,0$ ; для 10,0 г/л:  $\sigma_t = 30,1 \exp(-0,48\tau^{0,3}) + 42,0$ . Что свидетельствовало о сильных межмолекулярных взаимодействиях ЛС.

Поскольку экстракция, сушка, ректификация, растворение, кристаллизация, как и адсорбция с приведенным выше примером – межфазовые процессы, поэтому представляет практический интерес проверить уравнения, подобные (8), (11), в приложении к экстрагированию веществ из растительного сырья.

Параллельно рассмотрим и используем в эксперименте традиционный алгоритм математического описания процессов массоотдачи и массопереноса с участием твердой фазы, который широко представлен в литературе [1–4]. Для этого кратко остановимся лишь на некоторых принципиальных положениях этого алгоритма.

В неподвижном слое твердого материала процесс переноса вещества в пограничную жидкую или газообразную фазу по сравнению с массопередачей в системах жидкость–газ (пар) и жидкость–жидкость является неустановившимся. Это обуславливает специфический характер процессов массопередачи с участием твердой фазы. Для одномерного потока вещества из твердого тела с плоской поверхностью в поток жидкости (газа или пара), омывающий эту поверхность, массопередача является результатом внутренней и внешней диффузии. В начальный момент  $\tau_0$  концентрация  $C_0$  распределяемого вещества в толщине твердого тела постоянна. По мере перехода вещества в пограничную фазу в твердом теле возникает градиент концентрации  $\frac{\partial C}{\partial x}$ , который изменяется во времени. При  $\tau \rightarrow \infty$  концентрация этого вещества в твердой фазе уменьшается до равновесной  $u_p$ . Скорость массоотдачи (перенос распределяемого вещества в пределах одной фазы из основного объема потока к границе его раздела с другой фазой) принимают пропорциональной движущей силе, равной разности концентраций внутри и на границе фазы массоотдачи, как количество вещества  $M$ , переносимого в единицу времени (молярный расход компонента, моль/с) в каждой из фаз:

$$M = \beta_y S(C^* - C_{гр}^*) - \text{для твердой}, \quad (14)$$

$$M = \beta_x S(C_{гр} - C) - \text{для жидкой}, \quad (15)$$

где  $S$  – площадь поверхности массоотдачи,  $m^2$ ;  $C^*$ ,  $C$  – средние концентрации внутри каждой фазы;  $C_{гр}^*$ ,  $C_{гр}$  – концентрации у границы соответствующей фазы;  $\beta_y$  и  $\beta_x$  – коэффициенты массоотдачи, которые показывают, какая масса вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро фазы (или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе (разности концентраций), равной единице. Коэффициент массоотдачи является кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы и гидродинамических условий в ней.

Аналогично уравнениям (14), (15) уравнение массопередачи, определяющее количество вещества  $M$ , переносимого из одной фазы в другую в единицу времени через площадь  $S$  поверхности раздела фаз, выражается:

$$M = K_y S(C^* - C_p^*) - \text{для твердой}, M = K_x S(C_p - C) - \text{для жидкой}; \quad (16)$$

здесь  $K_y$  и  $K_x$  – коэффициенты массопередачи, показывающие, какая масса вещества переходит из фазы в фазу за единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопередачи, равной единице. Движущая сила процесса выражается разностью между текущей и равновесной концентрацией. Коэффициенты массопередачи  $K_y$  и  $K_x$  по физическому смыслу отличаются от коэффициентов массоотдачи  $\beta_y$  и  $\beta_x$ , но выражаются в одинаковых единицах измерения – м/с, или  $kg/(m^2 \cdot c)$ , или  $mol/(m^2 \cdot c)$  в зависимости от единиц измерения концентрации. Поскольку величина  $\beta$  является функцией многих переменных, расчет или опытное определение коэффициента массоотдачи представляет собой сложную задачу. Поэтому для практических целей нахождения связи между переменными, характеризующими процесс переноса в потоке фазы, пользуются методами теории подобия [17, 18] в виде обобщенного уравнения массоотдачи, включающего безразмерные комплексы – диффузионные критерии Био ( $Bi$ ) и Фурье ( $Fo_d$ ) и – симплекс геометрического подобия ( $\Gamma$ ).

Процесс массопроводности описывается уравнением, аналогичным первому закону Фика (2), для молекулярной диффузии

$$M = -D_M S \tau \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (17)$$

Совместным преобразованием уравнений (2), (3), (15)–(17) находят безразмерный критерий подобия

$$\frac{\beta l}{D_M} = Bi = idem. \quad (18)$$

Этот безразмерный комплекс величин, отражающий подобие переноса распределяемого вещества на границе твердой и жидкой (газовой или паровой) фаз, – диффузионный критерий  $Bi$ . Он служит важной характеристикой при анализе процессов массопередачи с участием твердой фазы. В него входит отношение величин  $\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе и  $D_M$  – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности), характеризующих скорости внешней и внутренней диффузии,  $L$  – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины, для шара и цилиндра – радиус  $R$ ). При малых значениях  $Bi \ll 1$  скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии (внешнедиффузионная область), а при больших значениях  $Bi \rightarrow \infty$  – скоростью внутренней диффузии (внутридиффузионная область).

Аналогично для определения условия подобия скорости переноса вещества массопроводностью внутри твердой фазы введен безразмерный комплекс величин – диффузионный критерий Фурье ( $Fo_d$ ), являющийся критерием гомохронности (одинаковости во времени) для массопередачи

$$\frac{D_M \tau}{L^2} = Fo_d = idem. \quad (19)$$

При подобии процессов переноса вещества массопроводностью должно соблюдаться также геометрическое подобие, которое для одномерного потока вещества выражается симплексом геометрического подобия  $\Gamma = x/\delta$ , характеризующий форму и размеры частиц, где  $x$  – координата данной точки в твердом теле и  $\delta$  – определяющий геометрический размер твердого тела (например, для неограниченной пластины толщиной  $2\delta$  за определяющий размер принимается половина ее толщины).

Определяемой величиной является безразмерный симплекс концентраций, в простейшем случае (одномерный поток) – обобщенное (критериальное) уравнение массопроводности имеет вид:

$$(X_n - \bar{X}) / (X_n - y_0) = f(Fo_d, Bi, x/\delta, b), \quad (20)$$

где  $X_n$ ,  $\bar{X}$ ,  $y_0$  – концентрация распределяемого вещества начальная и текущая в твердом теле и жидкой фазе;  $b$  – отношение суммарного объема твердых частиц к объему жидкой фазы. Явный вид зависимости (20) при условии постоянства критерия  $Bi$  приведен в работе [4].

Особенностью межфазового переноса с участием твердой фазы является то, что распределение вещества непосредственно у границы раздела фаз, как правило, подчиняется линейному закону, причем молекулярная диффузия становится фактором, определяющим скорость процесса. Внутри омывающей фазы (области внешней массоотдачи) путем конвективного переноса концентрация снижается, приближаясь к пределу равновесной концентрации  $C_p$ . Поэтому в задачу наших исследований входила реализация эксперимента, в условиях которого возможен массоперенос, протекающий во внутридиффузионной области ( $Bi \rightarrow \infty$ ). В этом случае из общего уравнения (20) используют преобразование [4, 5]:

$$\frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_d) \quad \text{или} \quad \ln \frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = \ln B_1 - \mu_1^2 \frac{D\tau}{L^2}, \quad (21)$$

где для преобразованной сферической частицы с эквивалентным размером  $L = R$

$$\frac{6}{(3b - \frac{\mu_1^2}{Bi})^2 + \mu_1^2(1 - \frac{1}{Bi}) + 9b} = B_1, \quad \mu_1^2 \frac{D}{R^2} = \operatorname{tg} \alpha,$$

$b$  находят из условия материального баланса  $y_p - \bar{y} = b(\bar{X} - y_p)$ .

Чтобы массоперенос протекал во внутридиффузионной области ( $Bi \rightarrow \infty$ ), массообменный периодический процесс осуществляют с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация ( $y_p$ ) извлекаемого вещества в растворе, заполняющем поры частиц твердого тела заданного размера, должна оставаться такой же, как в получаемом растворе, и при  $\tau \rightarrow \infty$  и соответственно  $Fo_d \rightarrow \infty$   $y_0 = y_n$ .



Расписанный в (15)–(21) алгоритм традиционно применяют при изучении межфазовых процессов с участием твердой фазы.

Поскольку экспериментально возможна организация межфазового процесса, преимущественно протекающего во внутридиффузионной области, в настоящей работе параллельно с традиционным предлагается упрощенный алгоритм определения скорости экстрактивного процесса по экспоненциальному кинетическому уравнению с параметром  $\gamma$ , как и в уравнениях (8)–(13) примет вид:

$$(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p) = B \exp(-k_c \tau)^\gamma, \quad (22)$$

где  $C_\tau$ ,  $C_0$ ,  $C_p$  – соответственно концентрация целевого компонента в момент времени  $\tau$ , начальное и равновесное (конечное) значение;  $k_c$  – константа скорости идеального процесса;  $B$  – константа. Также как и в (12) назовем константу скорости реального процесса экстракции  $k_c^\gamma$  эффективной константой скорости  $k_c^*$ . Тогда (22) примет вид

$$(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p) = B \exp(-k_c^* \tau^\gamma), \quad (23)$$

или в линейной форме

$$k_c^* \tau^\gamma = \ln B - \ln[(C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p)]. \quad (24)$$

Замечательным свойством уравнений (12), (13), (23) является возможность получения коэффициентов  $\gamma$ , а с ними, например, из равенства  $k_c^\gamma = k_c^*$  константы скоростей  $k_c$ , как физической константы, несущей надежную информацию об исследуемой гетерогенной системе. Покажем, что коэффициент массопереноса (диффузии) флюида  $D_i$  можно легко рассчитать через значения константы скорости экстракции.

Согласно (20), массоперенос в системе может протекать во внутридиффузионной области ( $Bi_m \rightarrow \infty$ ) при  $\tau \rightarrow \infty$  и соответственно  $Fo_d \rightarrow \infty$ . Для этого случая решение уравнения (20) имеет вид

$$E = (C_\tau - C_p)/(C_0 - C_p) = B_m \exp(-\mu^2 Fo_d), \quad (25)$$

здесь  $E$  – относительная концентрация (безразмерный симплекс),  $\mu$  – корень характеристического уравнения в классических решениях уравнения теплопроводности для тел (для пор) канонической формы: неограниченная пластина –  $\mu = \pi/2$ , цилиндр –  $\mu = 2,4048$ , шар –  $\mu = \pi$  [2, 3],  $B_m$  – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям рассматриваемого процесса и зависящая от характеристического размера тел (неограниченная пластина –  $B_m = 0,8106$ , цилиндр –  $B_m = 0,6917$ , шар –  $B_m = 0,6079$ ).

Заменив  $\mu$ ,  $Fo_d$  в (25) на явные значения формы твердой фазы, получим известное выражение зависимости безразмерного симплекса концентраций для экстракции от времени процесса  $\tau$  [2, 4, 5]:

$$\frac{C_\tau - C_p}{C_n - C_p} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D^* \tau}{4L^2}\right). \quad (26)$$

Ограничившись первым членом суммы (число термов  $n = 1$ ) для продолжительного времени процесса, выражение (22) принимает вид

$$\frac{C_\tau - C_p}{C_n - C_p} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* \tau}{4L^2}\right). \quad (26a)$$

Сравнивая (22) и (26a), приходим к выводу, что эффективная константа скорости экстракции следующая:

$$k^* = \pi^2 D^* / 4L^2. \quad (27)$$

С учетом  $\gamma$  (21) можно переписать:

$$\frac{C_\tau - C_p}{C_n - C_p} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* \tau^\gamma}{4L^2}\right). \quad (28)$$

Корректное применение рассматриваемых экспоненциальных уравнений требует организации межфазового процесса таким образом, чтобы он протекал преимущественно во внутридиффузионной области. При этом для исключения внешнего диффузионного сопротивления создают такую скорость движения внешней фазы, что ее дальнейшее увеличение не приводит к изменению характера кинетической кривой.

В настоящей работе в качестве наглядного примера проведен периодический массообменный процесс экстрагирования этанолом капиллярно-пористой бересты с целью выделения бетулина и других ЭВ. Береста – наружный защитный слой коры березы, в котором содержится (водоотталкивающее) вещество бетулин, окрашивающее ее ствол в белый цвет и предохраняющее от внешних воздействий. Бетулин (Betulin, Бетулинол, Березовая камфора, Лупендиол) – природное соединение – пентациклический тритерпеновый спирт ряда лупана и β-амирина является основным компонентом экстрактивных веществ коры березы [6]. Его используют при производстве косметической и пищевой продукции, а на его основе синтезируют фармпрепараты [19, 20]. Бетулин не растворяется в воде и хорошо растворяется в этиловом спирте и ацетилацетате.

Исходным сырьем служила береста березы, заготовленная в окрестностях г. Архангельска, и образцы промышленной бересты с Архангельского фанерного завода. В качестве растворителя использовали 95 %-ный этиловый спирт. Выбор экстрагента очевиден: доступность, невысокая температура кипения, широкое применение этанола в фармации и медицине. Экстракцию бетулина проводили дефлегмационным методом в аппарате Сокслета. Выделяли бетулин из экстракта путем частичной отгонки растворителя и осаждением бетулина водой (порошок светло-бежевого цвета), либо путем полной отгонки растворителя (порошок бежевого цвета) с последующей сушкой бетулина-сырца при температуре 60 °С. Качественный и количественный составы продуктов экстрагирования исследовали ранее [4] на хромато-масс-спектрометре GCMS–QP 2010 Plus фирмы Shimadzu с капиллярной колонкой – 60 м, внутренним диаметром – 0,32 мм HP-5MS. Было установлено, что максимальное относительное содержание бетулина в этанольном экстракте бересты достигало 80 %, а лупеола – 29 %.

Для проведения лабораторных исследований готовили образцы бересты с фиксированными размерами (в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях). Анизотропность бересты требует учета неравномерности направлений, по которым идет извлечение. Основным размером бересты является ее размер по толщине образца в радиальном направлении к оси ствола дерева. Однако расчет по пластине не может быть принят, поскольку именно радиальное направление является наиболее затрудненным для диффузии. В радиальном направлении береста обладает водоотталкивающими, защитными от внешних воздействий на древесину свойствами, проницаемость бересты в этом направлении ограничена. Поэтому расчет массообмена проводили по площади поверхности бересты с учетом свойств, которые имеет береста как изотропное тело в поперечном (тангенциальном) направлении. Сопротивление массопереносу к радиальной и продольной поверхностям заменяется равноценным увеличением пути диффузии распределяемого вещества. Экспериментально нашли, что скорость диффузии в продольном направлении в 6 раз, а в радиальном в 16 раз меньше, чем в тангенциальном направлении. Приведенный радиус частички бересты определяли из равенства

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{(6R_2)^2} + \frac{1}{(16R_3)^2}, \quad (29)$$

где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – полудлина ребра частички в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях (м).

В лабораторном экстракторе с обратным холодильником, оборудованным перемешивающим устройством, экспериментально установлено влияние гидродинамического режима на массообмен в процессе экстрагирования бересты этиловым спиртом при температуре его кипения. Гидродинамический режим в экстракторе характеризуется величиной критерия Рейнольдса:  $Re = \frac{nd^2}{\nu}$ , где  $n$  – частота вращения мешалки;  $d$  – диаметр мешалки;  $\nu$  – кинематическая вязкость экстракта.

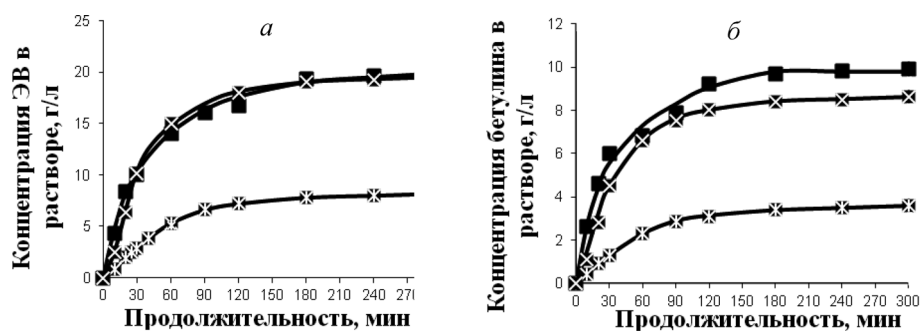


Рис. 1. Кинетические кривые экстракции ɛВ (а) и бетулина (б) из бересты с линейными размерами частиц:  
■ – 2,6×2,5×1,6 мм; × – 2,6×7,4×1,5 мм; \* – 7,6×2,5×1,6 мм

Число оборотов мешалки изменяли от 100 ( $Re = 4000$ ) до 800 ( $Re = 32000$ ) оборотов в минуту. Полученные результаты показали, что для бересты с фиксированными размерами при различной интенсивности перемешивания наблюдается следующая закономерность: в начальный период (до 10 мин) скорость процесса высокая и зависит от гидродинамических условий в аппарате. Через 10 мин концентрация ɛВ в растворе без перемешивания составляла 10,1 г/л, с перемешиванием при  $Re = 4000$  достигала 21,0 г/л, при  $Re = 32000$  – 21,4 г/л; через 120 и до 300 мин при этих же числах Рейнольдса – 26,0 г/л. Таким образом, по мере извлечения ɛВ увеличивается рабочая длина пор и процесс массообмена полностью переходит во внутридиффузионную область (при  $Re$  более 4000 массообмен лимитируется преимущественно внутренней диффузией).

Влияние величины пути диффузии исследовали в серии опытов по экстрагированию модельных образцов бересты. Было установлено (рис. 1), что с увеличением размеров бересты по ширине и длине (в тангенциальном направлении прямо пропорционально) снижается скорость процесса и уменьшается степень извлечения ɛВ и бетулина.

Согласно (21), при  $\tau > 3600$  с зависимости  $Y = \ln[(y_p - \bar{y}) / (X_n - y_n)]$  от продолжительности экстракции  $\tau$  для ɛВ и бетулина практически линейны. Например, для образца бересты 2,6×2,5×1,6 мм по ɛС:  $Y = 0,000232\tau - 2,6402$ ;  $R^2 = 0,975$  и по бетулину:  $Y = 0,000202\tau - 3,5146$ ;  $R^2 = 0,928$ . Это область регулярного режима извлечения. Рассчитанные по экспериментальным данным  $\mu_1 = 2,7 \dots 3,1$  и  $A = 0,590 \dots 0,645$  близки к теоретическим для шара ( $\mu_1 = \pi$  и  $A_1 = 6/\pi^2 = 0,608$ ) [2, 4, 5], что наглядно видно из данных рис. 2. В рабочем интервале времени расхождение результатов не превышает 10 % и подтверждает возможность применения традиционно рассматриваемого алгоритма для исследования кинетики экстрагирования бересты.

Результаты экспериментов с другими образцами бересты показали аналогичные закономерности. Представив образцы бересты в виде шара, выполним расчет коэффициентов внутренней диффузии  $D^*$  (табл. 1).

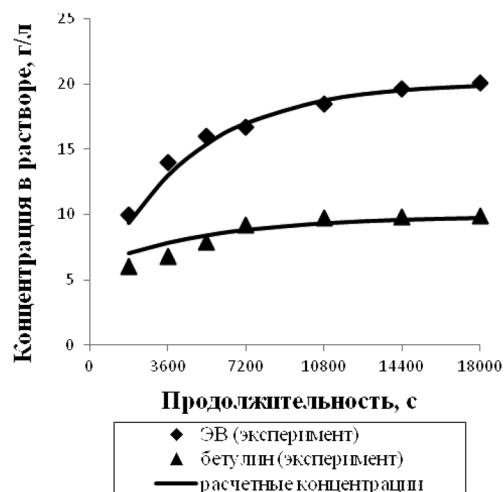


Рис. 2. Сравнение экспериментальных расчетных данных экстрагирования ɛВ и бетулина из бересты с линейными размерами частиц: 2,6×2,5×1,6 мм

Таблица 1. Геометрические характеристики бересты и экспериментальные значения коэффициентов внутренней диффузии

Средние размеры бересты в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях (из 100 замеров), мм	Эквивалентный радиус бересты, R, м	Коэффициент внутренней диффузии $D^* \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /с	
		ɛВ	бетулин
2,6×2,5×1,6	0,00087	1,76	1,44
7,7×2,6×1,5	0,00091	1,89	1,32
2,6×7,4×1,6	0,00224	12,00	8,96



Расчет коэффициента внутренней диффузии ЭВ и битулина проводили из зависимости:  $\ln Y^* = f(\tau)$ ,  $Y^* = (X - X^*) / (X_{\text{н}} - X^*)$ , где  $X$ ,  $X^*$  и  $X_{\text{н}}$  – текущая, равновесная ( $\tau \rightarrow \infty$ ) и начальная ( $\tau = 0$ ) концентрации ЭВ и битулина в бересте. Степень извлечения при экстрагировании  $E = 1 - X/X_{\text{н}}$  рассчитывается по уравнению  $E = (1 - E_1) + E^*(1 + E_1)$ , где  $E^* = X^*/X_{\text{н}}$  – равновесная (максимальная) степень извлечения для бересты заданного размера, определяемая экспериментальным путем

$$E_1 = \frac{X - X^*}{X_{\text{н}} - X^*} = B_1 \exp(\mu_1^2 \frac{D^* \tau}{R^2}). \quad (30)$$

В соответствии с традиционным алгоритмом расчетов значение коэффициента внутренней диффузии  $D^*$  можно рекомендовать для расчета продолжительности процесса экстрагирования бересты этиловым спиртом в промышленных условиях при заданной степени извлечения ЭВ и битулина

$$\tau = \frac{R^2}{D^* \pi^2} \ln \frac{0,608}{E_1}. \quad (31)$$

Охарактеризуем экстрактивный процесс с помощью уравнения (23), определяя параметр  $\gamma$  численным методом. Поскольку зависимости  $Y = (C_{\tau} - C_p) / (C_0 - C_p) = f(\tau)^{\gamma}$  экспоненциальные, то коэффициенты  $\gamma$  легко подбираются по максимальным значениям величин достоверности  $R^2$  с использованием стандартных компьютерных программ в редакторе EXCEL. Расчеты коэффициентов  $\gamma$  проведены для двух временных интервалов экстрактивного процесса: отсчет времени экстракции с  $\tau = 0$  и до окончания процесса; отсчет времени экстракции с  $\tau = 3600$  с и до окончания процесса.

Т а б л и ц а 2. Уравнения аппроксимации кинетики экстракции ЭВ и битулина из частиц бересты различного линейного размера

Образец бересты с линейными размерами частиц, мм	Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^{\gamma}$	
	ЭВ	битулина
<i>Отсчет времени процесса экстракции, <math>\tau = 0</math></i>		
2,6×2,5×1,6	$Y = 0,8574 \exp(-2E - 04\tau^{1,0}) R^2 = 0,987$	$Y = 0,044 \exp(-0,004\tau^{0,7}) R^2 = 0,981$
7,7×2,6×1,5	$Y = 1,063 \exp(-0,013\tau^{0,4}) R^2 = 0,939$	$Y = 0,02 \exp(-0,009\tau^{0,6}) R^2 = 0,984$
2,6×7,4×1,6	$Y = 1,401 \exp(-0,937\tau^{0,5}) R^2 = 0,976$	$Y = 0,03 \exp(-0,028\tau^{0,6}) R^2 = 0,984$
<i>Отсчет времени процесса экстракции, <math>\tau = 3600</math> с</i>		
2,6×2,5×1,6	$Y = 0,9314 \exp(-6E - 04\tau^{0,9}) R^2 = 0,982$	$Y = 0,057 \exp(-0,012\tau^{0,6}) R^2 = 0,978$
7,7×2,6×1,5	$Y = 3,566 \exp(-0,687\tau^{0,2}) R^2 = 0,974$	$Y = 0,132 \exp(-0,010\tau^{0,4}) R^2 = 0,995$
2,6×7,4×1,6	$Y = 3,3424 \exp(-0,937\tau^{0,2}) R^2 = 0,991$	$Y = 0,03 \exp(-0,003\tau^{0,5}) R^2 = 0,996$

Из данных табл. 2 следует, что в целом процесс экстракции ЭВ и битулина в полном временном интервале и в ограниченном (через 10 мин после начала) далек от идеальности ( $\gamma$  меняется в широком интервале 0,9÷0,2). Однако экстракция ЭВ и битулина из бересты с частицами близких линейных размеров (2,6×2,5×1,6 мм) протекает более идеально. Чего нельзя сказать о частицах с сильно различающимися линейными размерами. Результаты расчетов  $\gamma$  выявляют очевидный факт: с какой дисперсностью частиц твердой фазы необходимо работать, чтобы эффективно вести процесс экстракции. Уравнения аппроксимации экспериментальных данных (табл. 2) доказывают, что, изменяя гидродинамические параметры гетерогенного процесса, можно создать достаточно идеальные условия для любой лимитирующей стадии его протекания. В нашем случае для внутридиффузионной области ведение процесса экстракции в гидродинамическом режиме с числом Рейнольдса более 4000 оказалось оправданным, прежде всего для частиц с близкими линейными размерами (2,6×2,5×1,6 мм): величины  $\gamma$  для ЭВ близки к единице, а для битулина – 0,7. Оправдано и представление таких анизотропных частиц в виде шаров, по-видимому, за счет максимального раскрытия каналов капиллярно-пористой структуры бересты. Но для частиц бересты с различающимися линейными размерами необходима другая модель частиц. Это важно с позиций технологии процесса.

Отметим, что формально коэффициенту  $D^*$  в уравнении (25) поставлен в соответствие  $D$  из уравнения (22), поэтому коэффициенты диффузии (табл. 1), рассчитанные по традиционному алгоритму (15)–(21), (25), (26), могут быть существенно скорректированы с учетом коэффициентов  $\gamma$ , приведенных в табл. 2 ( $D^* = D^\gamma$ ). Для частиц бересты с линейными размерами (2,6×2,5×1,6 мм) в экстракции ЭВ коэффициенты диффузии (табл. 1) можно принять близкими к истине. По бетулину для этих же частиц ( $\gamma = 0,7$ ) истинные значения коэффициента внутренней диффузии должны составлять  $2,9 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с. Расчеты по алгоритму (22), (23) для всего временного интервала экстракции показывают, что значения коэффициентов внутренней диффузии совпадают с расчетами по традиционному алгоритму (15)–(21) при условии, что учтена поправка с  $\gamma = 0,35$  на межмолекулярные взаимодействия компонентов системы в капиллярно-пористой структуре.

Таким образом, приходим к заключению, что рассмотренные алгоритмы расчетов (15)–(21), (25), (26) и (22), (23) характеристик процесса экстракции веществ с участием твердой фазы не отрицают, а дополняют друг друга и могут быть использованы в оптимизации технологических процессов.

**Выводы.** Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для экстракции веществ из растительного сырья с параметром  $\gamma$ , учитывающим межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы. Рассмотрены алгоритмы расчета и проведена сравнительная оценка коэффициентов молекулярной диффузии процесса экстрагирования бересты традиционным методом и с учетом межчастичных взаимодействий в системе. Экспериментально подтверждена возможность расчета продолжительности процесса извлечения экстрактивных веществ и бетулина этиловым спиртом из бересты при постоянных значениях коэффициента внутренней диффузии.

## Литература

1. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1965.
2. Рудобаишта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980.
3. Рудобаишта С. П., Карташов Э. М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Колос С, 2010.
4. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (Система твердое тело – жидкость). Л.: Химия, 1974.
5. Романков, П. Г., Курочкина М. И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983.
6. Кислицын А. Н. // Химия древесины. 1994. № 3. С. 3–28.
7. Кузнецова С. А., Кузнецов Б. Н., Веселова О. Ф. // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 45–49.
8. Левданский В. А. Комплексная переработка древесной коры с использованием процессов экстракции и взрывного автогидролиза: дис. ... д-ра хим. наук. 05.21.03. Красноярск, 2006.
9. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991.
10. Коптелова Е. Н., Кутакова Н. А., Третьяков С. И. // Лесной журн. 2011. № 6. С. 107–111.
11. Mc Hugh M. A., Krukonis V. J. Supercritical fluid extraction: principles and practice. Boston, 1986.
12. Пичугин А. А., Тарасов В. В. // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 11. С. 2412.
13. Юркий В. Т. // Успехи химии. 1995. Т. 64, вып. 3. С. 237.
14. Макаревич Н. А., Дихтиевская Л. В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 453–457.
15. Макаревич Н. А., Дихтиевская Л. В. // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 3. С. 542–544.
16. Афанасьев Н. И., Тельтевская С. Е., Макаревич Н. А., Парфенова Л. П. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург, 2005.
17. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 9-е. М.: Химия, 1973.
18. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л., 1977.
19. Шиков А. Н., Макаров В. Г., Рыженков В. Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. М., 2004.
20. Толстикова Т. Г., Сорокина И. В. // Биоорган. химия. 2006. № 1. С. 42–55.

N. A. MAKAREVICH, N. I. BOGDANOVICH, S. I. TRETIKOV, E. N. KOPTELOVA, N. A. KUTAKOVA

## KINETIC MODEL FOR EXTRACTION OF EXTRACTIVE SUBSTANCES FROM VEGETABLE RAW MATERIALS

### Summary

The exponential equation of diffusive kinetics for extraction of substances from vegetable raw materials with the correction parameter has been proposed. Algorithms for calculation have been considered and the comparative assessment of molecular diffusion coefficients for process of birch bark extraction by the traditional method and taking into account interparticle interactions in system, has been performed. With participation of components of vegetable raw materials, diffusive kinetic model adjusted for non-ideal interphase processes has been obtained.